

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

JP 4-110471

(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) Laid-Open Disclosure Public Patent Bulletin

(11) Patent Application Laid-Open Disclosure No.: Hei 4-110471

(43) Publication Date: April 10, 1992

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	Identification Mark	JPO File Number
C 23 C 16/48		8722-4K
16/50		8722-4K
H 01 L 21/316	X	6940-4M
29/784		
		9056-4M H 01 L 29/78 311 G

Request for Examination: Not made

Number of Claims: 2 (7 Pages in Total)

(54) Title of the Invention: Forming method of thin film

(21) Patent Application No.: Hei 2-229678

(22) Patent Application Date: August 30, 1990

(72) Inventor: Hisashi Shindo

30-2, Shimomaruko 3-chome, Ohta-ku, Tokyo  
c/o Canon Inc.

(72) Inventor: Hidemasa Mizutani

30-2, Shimomaruko 3-chome, Ohta-ku, Tokyo  
c/o Canon Inc

(72) Inventor: Jun Nakayama

30-2, Shimomaruko 3-chome, Ohta-ku, Tokyo  
c/o Canon Inc

(72) Inventor: Nobumasa Suzuki

30-2, Shimomaruko 3-chome, Ohta-ku, Tokyo  
c/o Canon Inc

(71) Applicant: Canon Inc.

30-2, Shimomaruko 3-chome, Ohta-ku, Tokyo

(74) Agent: Patent Attorney Giichi MARUSHIMA (and another one)

Specification

English Translation of JP 4-110471

### **1. Title of the Invention**

**Forming method of thin film**

### **2. Scope of Claim**

1. A method of forming a thin film by using plasma and light, comprising the steps of:

introducing halogen gas into a deposition chamber where a base body is set, exciting the halogen gas and treating the base body, as a halogen treatment, introducing a first gas that is not deposited by itself even when excited, into a reaction vessel where the base body is set, after the halogen treatment, plasma-exciting the first gas that is introduced into the reaction vessel, and introducing a second gas into the reaction vessel so that it reacts with the first gas that is excited, attaching a reaction product to the base body, and irradiating the base body with the reaction product attached with light.

2. A method of forming a thin film by using plasma and light, comprising the steps of:

introducing halogen gas into a deposition chamber where a base body is set, exciting the halogen gas and treating the base body, as a halogen treatment, introducing a first gas that is not deposited by itself even when excited, into a reaction vessel where the base body is set, after the halogen treatment, plasma-exciting the first gas that is introduced into the reaction vessel, exposing the base body after the halogen treatment to the first gas that is excited, and

introducing a second gas into the reaction vessel so that it reacts with the first gas that is excited, attaching a reaction product produced to the base body, and irradiating the base body with the reaction product attached with light.

### **3. Detailed Description of the Invention**

#### **[Field of the Industrial Application]**

The present invention relates to a method of forming a thin film, more specifically, to a method of forming an insulating film of a semiconductor device, and especially to a method of forming an insulating film that can be used suitably for a field-effect transistor.

#### **[Conventional Technology]**

Conventionally, a gate insulating film of a MOSFET using single crystal silicon is formed generally by heating single crystal silicon to 900 to 1100 °C in oxygen

atmosphere. Further, a gate insulating film of a MISFET such as InP, GaAs and the like or of a TFT whose semiconductor layer comprises amorphous silicon (hereinafter referred to as a-Si) or polycrystalline silicon is generally formed by sputtering, thermal CVD, plasma CVD or the like.

**[Problem to be solved by the Invention]**

In the case where a semiconductor device is manufactured three-dimensionally, like the case where a MOSFET of SOI structure is applied to a semiconductor device of three-dimensional structure, however, a plurality of semiconductor layers are formed. Therefore, when a device in upper layer is formed by using heat energy, underlying semiconductor layers may be damaged by the heat.

Further, also in the case of a device using polycrystalline Si or single crystal Si on a glass, the glass substrate suffers damage by heat, so that it is difficult to use thermal oxidation method for forming a gate insulating film.

In addition, in the case where sputtering or plasma CVD is used as a gate insulating film, damage is caused on a semiconductor layer by accelerated ions, and interface state between the semiconductor layer and an insulating film increases, which sometimes causes deterioration in mobility of carriers that leads to deterioration in device performance.

**[Object]**

It is an object of the present invention to propose a method of forming a thin film that can drastically improve device performance compared to the conventional one.

Further, it is an object of the present invention to propose a method of forming a thin film that can reduce interface state between a semiconductor layer and an insulating film.

In addition, it is an object of the present invention to propose a method of forming a thin film that can reduce interface state between a semiconductor layer and an insulating film by performing a pretreatment on a base body.

**[Means for Solving the Problem]**

The present invention was accomplished by concentrated and repeated research work for solving the problem of the conventional technology. A method of forming a thin film of the present invention is a method of forming a film by using plasma and light, and comprises the steps of: introducing halogen gas into a deposition chamber where a base body is set; exciting the halogen gas and treating the base body, as a halogen treatment; introducing a first gas that is not deposited by itself even when excited, into a reaction vessel where the base body is set, after the halogen treatment; plasma-exciting the first gas that is introduced into the reaction vessel; and introducing

a second gas into the reaction vessel so that it reacts with the first gas that is excited, attaching a reaction product produced to the base body, and irradiating the base body with the reaction product attached with light. Or, the present invention is a method of forming a film by using plasma and light, and comprises the steps of: introducing halogen gas into a deposition chamber where a base body is set; exciting the halogen gas and treating the base body, as a halogen treatment; introducing a first gas that is not deposited by itself even when excited, into a reaction vessel where the base body is set, after the halogen treatment; plasma-exciting the first gas that is introduced into the reaction vessel; exposing the base body after the halogen treatment to the first gas that is excited; and introducing a second gas into the reaction vessel so that it reacts with the first gas that is excited, attaching a reaction product produced to the base body, and irradiating the base body with the reaction product attached with light.

[Function]

According to the present invention, interface state density between a base body surface and a semiconductor can be drastically reduced by performing a halogen treatment as a pretreatment on a base body surface where a film is deposited, or by performing a treatment by a first gas following the halogen treatment. Further, the treatment can be performed under low temperature by employing a method of forming a film using plasma and light. By using the same light source and plasma source as the ones used for film formation, the pretreatment can be performed more effectively. It is preferable especially for the halogen treatment that the treatment can be performed under low temperature.

In the present invention, the reason why interface state density is reduced by the pretreatment using halogen gas or by a pretreatment using the first gas performed following the halogen gas is considered to be due to the mechanism described hereinafter.

Generally, Si base body to be used when manufacturing a semiconductor device is etched using hydrofluoric acid (HF) solution as etching solution and then cleaned by ultrapure water, in terms of impurity removal. It is known that a dangling bond of Si on the base body surface is terminated by hydrogen atoms and not easily oxidized. Therefore, in the case where a  $\text{SiO}_2$  film is formed by CVD on this surface, for example, it is difficult for Si and oxygen to be bonded directly because Si-H bonds exist on the base body surface. Accordingly, it is thought that defective reaction arises on the base body surface, many Si-H bonds remain in the interface, and a Si-OH bond and the like is formed and the interface state density becomes high. In response to these, by treating a Si wafer by excitation species of halogen atoms such as F for

example, H of Si-H bond in the interface can be effectively substituted with F, and hydrogen can be removed. The substitution between O and F of Si-F bond occurs more easily than substitution between H and O. Therefore, the substitution between F and O is conducted by performing a treatment of exposing the base body to excitation species of oxygen as a first gas used when a SiO<sub>2</sub> film is formed (which excitation species of oxygen are obtained by plasma excitation and/or light excitation), so that Si-O bonds that are more favorable and stable can be obtained. As above, interface state density between Si and a SiO<sub>2</sub> film can be reduced by effectively making the bonds between Si and O on the base body surface.

**[Embodiment]**

According to the present invention, when an insulating film is formed on a base body of semiconductor, a treatment using halogen gas excited by light or plasma is performed as a pretreatment before the film formation. And/or, following this gas treatment, by performing a treatment using a first gas that is excited, interface state density at the base body interface is reduced.

Further, by employing a method of forming a film by light and plasma, a base body is treated under low temperature that is suitable for performing a halogen gas treatment. In addition, by using either of plasma source that excites the first gas when forming a film or light with which the base body is irradiated, an apparatus for film formation can be simplified.

Further, when a treatment by halogen gas is performed, desorption of hydrogen is accelerated and interdiffusion of hydrogen that causes fluctuation of threshold electrode (sic) is prevented by light irradiation, and a dense film can be formed. As for the gas treatment by the first gas, in addition, the substitution between the first gas species and halogen can be conducted effectively by plasma-exciting the gas or light irradiation.

An example of an apparatus for film formation that can be used suitably to perform a method of forming a thin film of the present invention will be described hereinafter with reference to Fig. 1.

In Fig. 1, reference number 1 is an electrode, and 2 is a reaction vessel functioning as another electrode also. As shown in Fig. 1, the reaction vessel 2 is grounded. Reference number 3 is a base body, and the examples of it include a semiconductor such as silicon, a compound semiconductor such as GaAs, or a base body wherein a semiconductor layer such as single crystal Si, polycrystalline Si and amorphous silicon is deposited on an insulating substrate (a substrate comprising insulating material, or a substrate whose surface is insulated).

Each of 4a, 4b and 4c is a gas-feed port. The gas-feed ports 4a and 4b are

located in the upper part of the reaction vessel 2 and set close to the electrode 1. A gas 10a that includes halogen is introduced through the gas-feed port 4a into a deposition chamber, and a first gas 10b is introduced through the gas-feed port 4b. Diluted gas of halogen such as  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  diluted by inert gas such as He and Ar, or the gas that includes halogenated compound such as HF, HCl, HBr,  $NF_3$  and  $SF_6$  can be cited as the gas 10a that includes halogen.

The gas that includes nitrogen atoms, and the gas that includes oxygen atoms can be cited as the first gas. In the present invention, in the case where a pretreatment using the first gas is performed, hydrogen content in a film to be formed can be drastically reduced, compared to the case where a film is formed using diode parallel plate plasma enhanced CVD.

The gas-feed port 4c is placed in the under side opposite to the electrode 1, and a second gas 10c is introduced through this gas-feed port 4c. The gas such as  $SiH_4$  and  $Si_2H_6$  that include Si, or organic oxysilane material such as TEOS ( $(C_2H_5O)_4Si$ ) can be cited as the second gas.

Reference number 5 is a power supply that applies a voltage between the reaction vessel 2 and the electrode 1 to generate plasma. Plasma can be generated by means of high frequency wave, microwave or magnet, or combinations of these.

The pressure (operation pressure) of the inside of the reaction vessel during film formation is preferably 10 to 500 mTorr.

As for the foregoing method of forming a thin film, in order to prevent plasma damage further and enlarge a base body area, it is preferable to set the electrode area of a plasma source not more than 1/10 of the area of the inner wall of the reaction vessel. It is preferably 0.02 to 0.06, and more preferably, 0.04 to 0.05. In this way, if the electrode area is smaller than the inner wall area of the reaction vessel and a voltage is applied between the electrode and the reaction vessel, plasma intensity is large near the electrode, and smaller near the base body. As a result, damage to the base body or film can be reduced.

Reference number 6 is a light source, and the examples of it include lamps such as a Hg lamp, a Xe lamp, a Xe-Hg lamp, a W lamp and a halogen lamp, or lasers such as a  $N_2$  laser, an Ar laser, a YAG laser and an exima laser of a  $CO_2$  laser. Of course other light than the above may be used, and especially one that is not easily absorbed by introduced gas but absorbed by reaction intermediate during film formation and by halogen gas may be used. By using at least either of the plasma source for exciting the first gas when forming a film and the light with which a base body is irradiated, as the light source or plasma source to be used when exciting halogen gas, the apparatus is

simplified and a pretreatment on a base body and film formation process can be performed in succession. The procedures for forming a thin film by using this apparatus will be described hereinafter.

A base body is set in a vacuum vessel 2 and the inside of the reaction vessel 2 is depressurized to the intended pressure, then the halogen gas 10a for a pretreatment is introduced and the operation pressure is kept to the intended value. At that time, the base body 1 is irradiated with light from the light source 6, or a voltage is applied between the electrode 1 and the reaction vessel 2 for plasma-excitation, or both of the two are performed. In the case where infrared light or light containing infrared light is used as light for irradiation, the temperature of the base body can be set to be the intended value by the light irradiation. In the case where light that cannot raise the temperature of the base body is used, a heater may be placed on a base body holder to set the temperature to be the intended value.

A halogen pretreatment is performed under the above-mentioned condition. After that, halogen gas is removed by evacuating the inside of the reaction vessel to high vacuum. When a treatment by a first gas is performed in succession, oxygen or nitrogen as the first gas is introduced into the reaction vessel, and the operation pressure is set to be the intended value. In this case, in the same way as the case of the halogen pretreatment, it is good to irradiate the base body 1 with light from the light source 6 or apply a voltage between the electrode 1 and the reaction vessel 2 for plasma-excitation, or perform both of the two. The pretreatment by the first gas can be performed under the above-mentioned condition.

Next, the inside of the reaction vessel 2 is vacuum-evacuated again to the intended pressure. After that, the first gas 10b is flown through the gas-feed port 4c into the reaction vessel 2, and this first gas is plasma-excited. The second gas 10c is introduced through the gas-feed port 4c into the reaction vessel 2, and reacted with the excited first gas setting the gas pressure to be the prescribed value. Plasma can be generated by applying a high-frequency voltage of 13.56 MHz, for example, between a capacity coupling type electrode 1 and the reaction vessel 2. At this time, the base body 1 is irradiated with light from the light source, and film formation is performed. Here, although a light source that is different from the one used for the pretreatment may be used as the light source to perform the light irradiation, the apparatus can be simplified by using the same light source.

#### Embodiment 1

The preferred embodiment of the present invention will be described more

specifically hereinafter.

A Si single crystal wafer as a base body is placed in the inside of the reaction vessel 2, and the inside of the reaction vessel 2 is vacuum-evacuated to  $1 \times 10^{-7}$  Torr by a vacuum evacuation apparatus. After that, 5 sccm of  $F_2$  diluted to 5 % by He is introduced as a halogen gas 10a for a pretreatment, and the operation pressure is kept to 100 mTorr. On the other hand, the base body 1 is irradiated with Xe lamp light of  $0.6 \text{ W/cm}^2$  from the light source 6. By this irradiation, the substrate temperature is kept to  $300^\circ\text{C}$ , and the pretreatment is performed for 5 minutes under the above-mentioned condition.

Next, the inside of the reaction vessel 2 is vacuum-evacuated again to  $1 \times 10^{-7}$  Torr. Oxygen gas is used as a first gas 10b, and monosilane gas is used as a second gas 10c. First, the first gas 10b is flown through the gas-feed port 4b into the reaction vessel 2 at the rate of 100 sccm, and this first gas is plasma-excited. The second gas 10c is introduced through the gas-feed port 4c into the reaction vessel 2 at the rate of 5 sccm, and the operation pressure of this time is set to be 100 mTorr. Plasma is generated by applying 100 W of high-frequency voltage of 13.56 MHz between the capacity coupling type electrode 1 and the reaction vessel 2. Electron density of this time is  $8 \times 10^7/\text{cm}^3$ . In the same way as the case of the pretreatment, the base body 1 is irradiated with light of  $0.6 \text{ W/cm}^2$  from the light source 6.

When deposition is performed under the above-mentioned condition for 3 minutes,  $1000 \pm 25 \text{ \AA}$  (angstrom) of  $\text{SiO}_2$  film is formed. That is to say, variation in the film thickness is about  $\pm 2.5 \%$ , which is small.

The silicon dioxide film formed in the above-mentioned way is evaluated as below.

- [1] Refractive index: 1.44 to 1.46, which is about the same as that of a thermally-oxidized film.
- [2] Infrared spectroscopic characteristic: Absorption by the bond of Si-H and S-OH is not found but only absorption by Si-O bond is found.
- [3] Electrical characteristic: Dielectric constant is 4.1, withstand voltage is 10 MV/cm, and interface state density between the semiconductor and the insulating film (hereinafter referred to as interface state density) is  $5 \times 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ .

As the above, a film with good characteristics can be formed.

## Embodiment 2

After the inside of the reaction vessel 2 is vacuum-evacuated in the same way as the embodiment 1, 5 sccm of He- $F_2$  5 % gas 10a is introduced through the feed port

4a into the vacuum reaction vessel. Then the Xe lamp irradiation is performed, keeping the operation pressure at 100 mTorr, and the pretreatment is performed for 5 minutes.

Next,  $F_2$  in the reaction vessel is removed by evacuating the inside of the vessel 2 to high vacuum, and 100 sccm of oxygen that is the first gas is introduced, and the operation pressure is set to be 100 mTorr. Also at this time, irradiation of light of  $0.6 \text{ W/cm}^2$  from the light source 6 is performed, and oxygen treatment is performed for 5 minutes.

Next, 5 sccm of  $SiH_4$  as the second gas is introduced through the gas-feed port 4c into the reaction vessel, the operation pressure is set to be 100 mTorr, and oxygen that is the first gas is excited by plasma. The deposition rate film thickness distribution, refractive index, infrared spectroscopic characteristic, dielectric constant and withstand voltage of  $SiO_2$  film that is formed under the above-mentioned condition are favorable, as is the case with the embodiment 1. In addition, the interface state density is  $2 \times 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ , which is even smaller, and the advantageous effect of the oxygen treatment can be seen.

### Embodiment 3

After the inside of the reaction vessel is vacuum-evacuated in the same way as the embodiment 1, He- $NF_3$  5 % gas is introduced through the feed port 4a into the reaction vessel at the rate of 5 sccm. Then, the operation pressure is set to be 100 mTorr, and the gas is plasma-excited. The pretreatment is performed under the above-mentioned condition for 5 minutes.

After that,  $NF_3$  in the reaction vessel is removed by evacuating the inside of the reaction vessel to high vacuum again, and the first gas ( $O_2$ ) is introduced through the feed port 4b. Then the operation pressure is set to be 100 mTorr, and the oxygen treatment is performed for 5 minutes by plasma-exciting the oxygen. Next,  $SiH_4$  as the second gas is introduced through the gas-feed port 4c into the reaction vessel at the rate of 5 sccm. The operation pressure is set to be 100 mTorr. And a film is formed by irradiating the base body with light from the light source 6 at the same time as exciting oxygen that is the first gas by plasma.

The deposition rate film thickness distribution, refractive index, infrared spectroscopic characteristic, dielectric constant and withstand voltage of  $SiO_2$  film that is formed under the above-mentioned condition are favorable, as is the case with the embodiment 1. In addition, the interface state density is  $1 \times 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ .

#### Embodiment 4

After the inside of the reaction vessel 2 is vacuum-evacuated in the same way as the embodiment 1, He-NF<sub>3</sub> 5 % gas is introduced through the feed port 4a into the reaction vessel at the rate of 5 sccm. Then, setting the operation pressure to be 100 mTorr, the gas is plasma-excited, and at the same time, irradiation of light of 0.6 W/cm<sup>2</sup> from the light source 6 is performed. After that, NF<sub>3</sub> in the reaction vessel is removed by evacuating the inside of the reaction vessel to high vacuum again, and the first gas (O<sub>2</sub>) is introduced through the feed port 4b, then the operation pressure is set to be 100 mTorr. And the base body is irradiated with light from the light source 6 at the same time as exciting the oxygen by plasma, and the oxygen treatment is performed.

Next, SiH<sub>4</sub> as the second gas is introduced through the gas-feed port 4c into the reaction vessel at the rate of 5 sccm, and the operation pressure is set to be 100 mTorr. And a film is formed by irradiating the base body with light from the light source 6 at the same time as exciting oxygen that is the first gas by plasma.

The deposition rate, refractive index, infrared spectroscopic characteristic, dielectric constant and withstand voltage of SiO<sub>2</sub> that is formed under the above-mentioned condition are favorable, as is the case with the embodiment 1. In addition, the interface state density can be decreased to  $5 \times 10^9 \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ .

#### [Effect of the Invention]

According to the present invention, [1] plasma damage to a base body can be reduced, because the base body can be placed away from the part with greatest intensity of plasma. In addition, by performing a pretreatment using excited halogen gas or/and a treatment using excited first gas (oxygen treatment and nitrogen treatment), the interface state density can be drastically reduced, and a film with favorable electrical characteristic can be formed.

[2] By using at least either one of the plasma source that is used for exciting the first reactive gas when a film is formed, and the light source for irradiating a base body, to excite the aforesaid halogen gas, the apparatus is simplified, and a film formation process can be performed in succession.

[3] A film that is close to stoichiometric composition can be formed.

[4] A film with small hydrogen content can be formed, and the fluctuation of threshold voltage can be prevented.

#### 4. Brief Description of the Drawings

Fig. 1 is a conceptual diagram showing an apparatus related to the

**embodiments of the present invention.**

**1: electrode**

**2: reaction vessel**

**3: base body**

**4a, 4b and 4c: gas-feed port**

**5: plasma generating means**

**6: light source**

**10a, 10b and 10c: material gas**

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2003 EPO. All rts. reserv.

10474562

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 4110471 A2 920410 <No. of Pat nts: 001>

FORMATION OF THIN FILM (English)

Patent Assignee: CANON KK

Author (Inventor): SHINDO HISASHI; MIZUTANI HIDEMASA; NAKAYAMA JUN;  
SUZUKI NOBUMASA

IPC: \*C23C-016/48; C23C-016/50; H01L-021/316; H01L-029/784

CA Abstract No: 117(18)182237X

Derwent WPI Acc No: C 92-172615

JAPIO Reference No: 160358C000054

Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
JP 4110471	A2	920410	JP 90229678	A	900830 (BASIC)

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 90229678 A 900830

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03745371 \*\*Image available\*\*

FORMATION OF THIN FILM

PUB. NO.: 04-110471 [JP 4110471 A]

PUBLISHED: April 10, 1992 (19920410)

INVENTOR(s): SHINDO HISASHI

MIZUTANI HIDEMASA

NAKAYAMA JUN

SUZUKI NOBUMASA

APPLICANT(s): CANON INC [000100] (A Japanese Company or Corporation), JP  
(Japan)

APPL. NO.: 02-229678 [JP 90229678]

FILED: August 30, 1990 (19900830)

INTL CLASS: [5] C23C-016/48; C23C-016/50; H01L-021/316; H01L-029/784

JAPIO CLASS: 12.6 (METALS -- Surface Treatment); 42.2 (ELECTRONICS --  
Solid State Components)

JAPIO KEYWORD: R004 (PLASMA); R096 (ELECTRONIC MATERIALS -- Glass  
Conductors)

JOURNAL: Section: C, Section No. 970, Vol. 16, No. 358, Pg. 54, August  
04, 1992 (19920804)

#### ABSTRACT

**PURPOSE:** To obtain a thin film which is low in interfacial level density and excellent in the electric characteristics by exciting gaseous halogen introduced into a reaction vessel and treating a base body and thereafter introducing a first prescribed gas and exciting it by plasma and then introducing a second gas and sticking a reaction product on the base body and irradiating this base body with light.

**CONSTITUTION:** Base bodies 3 are provided in a reaction chamber 2 and the inside thereof is exhausted at high vacuum. Thereafter gaseous halogen 10a such as F(sub 2), diluted by He is introduced and regulated to the prescribed operation pressure. The base bodies 3 are irradiated with light emitted from light sources 6 such as an Xe lamp. The gaseous F(sub 2) is excited and pretreatment is performed. The inside of the vessel is reexhausted at high vacuum to remove gaseous F(sub 2). Thereafter a first gas 10b such as O(sub 2) is not independently deposited even when it is excited. The first gas 10b is introduced into the vessel 2 and regulated to the prescribed operation pressure. Thereafter high-frequency voltage is impressed between the electrode 1 and the vessel 2 to plasmaize and excite oxygen. Then a second gas 10c such as SiH(sub 4) is introduced into the vessel 2 and regulated to the prescribed operation pressure. The second gas 10c is allowed to react with the excited oxygen and a produced reaction product is stuck on the base bodies 3. A thin film is formed by irradiating the base bodies 3 stuck with this reaction product with light emitted from the light source 6.

⑨ 日本国特許庁(JP) ⑩ 特許出願公開  
⑪ 公開特許公報(A) 平4-110471

⑫ Int. Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成4年(1992)4月10日  
C 23 C 16/48 8722-4K  
16/50 8722-4K  
H 01 L 21/316 X 6940-4M  
29/784 9056-4M H 01 L 29/78 3 1 1 G  
審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 薄膜形成方法

⑮ 特 願 平2-229678  
⑯ 出 願 平2(1990)8月30日

⑰ 発 明 者	進 藤 寿	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 発 明 者	水 谷 英 正	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 発 明 者	中 山 潤	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 発 明 者	鈴 木 伸 昌	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 出 願 人	キヤノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
⑰ 代 理 人	弁理士 丸 島 儀一	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

薄膜形成方法

2. 特許請求の範囲

1. プラズマと光を用いて成膜を行う成膜方法  
において、

基体の配された成膜室内にハロゲンガスを導入する工程と、

前記ハロゲンガスを励起し前記基体进行处理するハロゲン処理工程と、

前記ハロゲン処理後、励起しても単独では堆積しない第1のガスを基体の配された反応容器内に導入する工程と、

前記反応容器内に導入された前記第1のガスをプラズマ励起する工程と、

第2のガスを前記反応容器内に導入し、前記励起された第1のガスと反応させ、生成した反応生成物を基体上に付着せしめ、前記反応生成物が付着する基体に光を照射する工程とを有することを特徴とする薄膜形成方法。

2. プラズマと光を用いて成膜を行う成膜方法において、

基体の配された成膜室内にハロゲンガスを導入する工程と、

前記ハロゲンガスを励起し前記基体进行处理するハロゲン処理工程と、

前記ハロゲン処理後、励起しても単独では堆積しない第1のガスを基体の配された反応容器内に導入する工程と、

前記反応容器内に導入された前記第1のガスをプラズマ励起する工程と、

前記ハロゲン処理後の基体を励起された前記第1のガスにさらす工程と、

第2のガスを前記反応容器内に導入し、前記励起された第1のガスと反応させ、生成した反応生成物を基体上に付着せしめ、前記反応生成物が付着する基体に光を照射する工程とを有することを特徴とする薄膜形成方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は薄膜形成方法に関し、更に詳しくは半導体素子の絶縁膜形成方法に関するものであり、特に電界効果型トランジスタに好適に用いることのできる絶縁膜形成方法に関する。

〔従来技術の説明〕

従来、単結晶シリコンを用いたMOS型FETのゲート絶縁膜は一般に単結晶シリコンを酸化雰囲気中で900～1100℃に加熱処理する事で形成されている。又、アモルファスシリコン（以下、 $a-Si$ と称する）、多結晶シリコンを半導体層とするTFTあるいはInP, GaAsなどのMIS型FETのゲート絶縁膜は一般にスパッタ法、熱CVD法、プラズマCVD法等により形成されている。

〔発明が解決しようとしている課題〕

しかし、SOI構造のMOSFETを三次元構造の半導体装置に適用する場合のように、半導体装置を三次元的に形成する場合には、半導体層が多層形成される。このために熱エネルギーを用いて上層のデバイスを形成すると、下層のデバイス

3

絶縁膜の界面準位を減少させることのできる薄膜形成方法を提案することを目的としている。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、従来技術の持つ課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果完成に至ったものであり、本発明の薄膜形成方法は、プラズマと光を用いて成膜を行う成膜方法において、基体の配された成膜室内にハロゲンガスを導入する工程と、前記ハロゲンガスを励起し前記基体进行处理するハロゲン処理工程と、前記ハロゲン処理後、励起しても単独では堆積しない第1のガスを基体の配された反応容器、内に導入する工程と、前記反応容器内に導入された前記第1のガスをプラズマ励起する工程と、第2のガスを前記反応容器内に導入し、前記励起された第1のガスと反応させ、生成した反応生成物を基体上に付着せしめ、前記反応生成物が付着する基体に光を照射する工程とを有することを特徴とするものである。または、プラズマと光を用いて成膜を行う成膜方法において、基体の配された成膜室内にハロゲンガスを導入する工程

5

特開平 4-110471(2)

の半導体層が熱によるダメージを受ける心配がある。

又、ガラス上の多結晶Siあるいは単結晶Siを用いるデバイスにおいても、ガラス基板が熱的ダメージを受けるため、ゲート絶縁膜の作製法として熱酸化法を用いる事が難しい。

更に、ゲート絶縁膜としてスパッタ法あるいはプラズマCVD法を用いた場合には、加速されたイオンによって半導体層にダメージが生じるため、半導体層と絶縁膜の界面準位が多くなり、キャリアの移動度の低下等を招き素子性能の劣化を生ずる場合があった。

〔本発明の目的〕

本発明の目的は、従来に比べて格段に素子性能を向上させることができる薄膜形成方法を提案することである。

また、本発明の目的は、半導体層と絶縁膜の界面準位を減少させることができる薄膜形成方法を提案することにある。

更に本発明は基体へ前処理を行い、半導体層と

4

と、前記ハロゲンガスを励起し前記基体进行处理するハロゲン処理工程と、前記ハロゲン処理後、励起しても単独では堆積しない第1のガスを基体の配された反応容器内に導入する工程と、前記反応容器内に導入された前記第1のガスをプラズマ励起する工程と、前記ハロゲン処理後の基体を励起された前記第1のガスにさらす工程と、第2のガスを前記反応容器内に導入し、前記励起された第1のガスと反応させ、生成した反応生成物を基体上に付着せしめ、前記反応生成物が付着する基体に光を照射する工程とを有することを特徴とするものである。

〔作用〕

本発明によれば成膜を行う基体表面に前処理としてハロゲン処理、もしくはハロゲン処理に続けて第1のガスによる処理を行うことによって基体表面と半導体との界面準位密度を大幅に減少させることができる。また光とプラズマを用いる成膜方法を用いることによって低温下で処理が行え、しかも成膜時と同じ光源およびプラズマ源を用いる

6

## 特開平 4-110471(3)

ことによりより効果的に前処理を行うことができる。特に低温で処理を行えることは、ハロゲン処理を行う場合、特に好ましいものである。

本発明において、界面単位密度がハロゲンガスあるいはハロゲンガスに続いて行われる第1のガスによる前処理で低減する理由は以下に示される機構によるものと考えられる。

一般に半導体素子の製造を行う際に使用されるSi基体は、不純物除去の点からエッチング液としてフッ酸(HF)溶液を用いたエッチングを行った後、超純水での洗浄が行われている。そしてこれらの基体表面のSiのダングリングボンドは水素原子によりターミネートされており、酸化されにくいことが知られている。よって例えばこの表面にSiO<sub>2</sub>膜をCVD法により形成する場合には、基体表面にSi-H結合が存在するため、Siと酸素とが直接結合しにくい。このため基体表面において不完全な反応が生じ、界面に多くのSi-H結合が残存したり、またSi-OH結合等が形成されてい界面単位密度が高くなってしま

うと考えられる。これに対してSiウエハを例えばF等のハロゲン原子の励起種で処理する事によって、界面のSi-H結合のHを効率よくFに置換することができ、水素を取り除くことができる。Si-F結合のFとOとの置換はHとOとの置換に比べて起こり易いため、SiO<sub>2</sub>膜を形成する場合の第1のガスである酸素の励起種(プラズマ励起、及び/又は光励起によって得られる)に基体をさらす処理を行うことで、FとOの置換を行い、さらに良好で安定なSi-O結合を得ることができる。このように基体表面のSiとOとの結合を効率よく行わせることによって、SiとSiO<sub>2</sub>膜間の界面単位密度を低減することができる。

## 〔実施例〕

本発明においては、半導体の基体上に絶縁膜を形成する場合、成膜前に前処理として光やプラズマ励起されたハロゲンガスにより処理を行う。及び/又は、このガス処理に続けて励起された第1のガスによって処理を行うことにより基体界面で

7

の界面単位密度を低減させるものである。

また、光とプラズマに依る成膜方法を用いることによってハロゲンガス処理を行うに適した低い温度で基体の処理ができる。加えて前記ハロゲンガスの励起手段として成膜時に第1のガスを励起するプラズマ源あるいは基体に照射する光のどちらか一方を用いることによって成膜装置の簡便化を行うことができる。

またハロゲンガスによる処理を行う際に光を照射することによって、水素の脱離が促進され、閥電極の変動の原因となる水素の混入を抑え、緻密な膜を形成することが可能となる。また、同様に第1のガスによるガス処理においても、ガスをプラズマ励起したり、光の照射を行うことによって、第1ガス種とハロゲン元素との置換を効率よく行わせることができる。

以下、本発明の薄膜形成法を行うために好適に用いることができる成膜装置の一例を第1図を用いて説明する。

第1図において、1は電極であり、2はもう一

8

方の電極を兼ねている反応容器である。第1図に示されるように反応容器2は接地されている。3は基体であり、例えば、シリコンなどの半導体や、GaAsなどの化合物半導体基体、あるいは絶縁基板上(絶縁性材料からなる基板あるいは、表面を絶縁状態に成されている基板)に単結晶Si、多結晶Si、非晶質シリコンなどの半導体層を堆積した基体等が挙げられる。

4a、4b、4cは夫々ガス導入口であり、ガス導入口4a、4bは、反応容器2の上部に位置しており、電極1の近傍に設けてある。ガス導入口4aからはハロゲン元素を含むガス10aを成膜室内に導入し、ガス導入口4bからは第1のガス10bを導入する。ハロゲン元素を含むガス10aとしてはH<sub>2</sub>やArなどの不活性ガスで希釈したF<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>、Br<sub>2</sub>などのハロゲンの希釈ガスあるいはHF、HCl、HBr、NF<sub>3</sub>、SF<sub>6</sub>などのハロゲン化合物を含むガスが挙げられる。

第1のガスとしては酸素原子を含むガス、酸素

9

特開平 4-110471(4)

原子を含むガス等があげられる。本発明において、第1のガスを使用前処理を行った場合には、平行平板型プラズマCVD法を用いて成膜した場合に比べ、形成される膜中の水素含有量を格段に低減させることができる。

ガス導入口4cは電極1と対向した下部側にあり、この導入口4cから第2のガス10cが導入される。第2のガスとしては、 $\text{Si}$ を含む $\text{SiH}_4$ 、 $\text{SiH}_2$ 、 $\text{H}_2$ 等のガスまたは $\text{TEOS}$  ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ )、 $\text{Si}$ 等の有機オキシシラン材料が挙げられる。

5は、反応容器2と電極1との間に電圧を印加し、プラズマを発生させるための電源である。なおプラズマ発生手段は、高周波、マイクロ波、マグネットあるいはこれらの併用によっても発生させることができる。

なお、成膜中の反応容器の内部の圧力（操作圧）は10～500mTorrとすることが好ましい。

尚、上述した薄膜形成方法において、更にプラ

ズマダメージを防ぎ、基体の大面積化を図る為には、プラズマ源の電極面積を、反応容器の内腔面積の1/10以下にする事が望ましい。好ましくは、0.02～0.06であり、より好ましくは0.04～0.05である。このように電極の面積を反応容器の内腔面積よりも小さくし、電極と反応容器との間に電圧を印加すれば、プラズマの強度は電極近傍で強く、基体近傍でそれより弱くなり、その結果、基体または膜へのダメージを軽減することができる。

6は光源であり、例えば、Hgランプ、Xeランプ、Xe-Hgランプ、Wランプ、ハロゲンランプ等のランプ、あるいは、N<sub>2</sub>レーザ、Arレーザ、YAGレーザ、CO<sub>2</sub>レーザのエキシマレーザ等のレーザがあげられる。もちろんこれら以外の光でもよく、特に導入ガスに吸収されにくく、成膜時の反応中間体およびハロゲンガスに吸収されるものならばよい。尚、ハロゲンガスの励起時に使用する光源やプラズマ源に成膜時の第1ガス励起のためのプラズマ源あるいは基体に照射

1.1

する光の少なくとも一方を用いる事で装置が簡便となり、基体への前処理と成膜プロセスが連続して行える。以下にこの装置を用いて薄膜形成を行う手順を説明する。

真空容器2内に基体を設置し真空排気装置によって反応容器2内を所望の圧力まで減圧した後、前処理用ハロゲンガス10aを導入し操作圧を所望の値に保つ。一方、この時に光源6から光を基体1に照射するか、電極1と反応容器2との間に電圧を掛けプラズマ励起するもしくはその両方を行う。なお、照射を行う光として赤外光または赤外光を含む光を用いる場合には、その光照射により基体の温度を所望の値に設定することができる。また、基体の温度を上昇させることができない光を用いる場合には、基体支持台にヒーターを設けて温度を所望の値に設定しても良い。

以上の条件下でハロゲン前処理を行った。その後、反応容器内を高真空に排気することによってハロゲンガスを除去する。続いて第1ガスによる処理を行う場合には、第1ガスとしての酸素や窒

1.2

素を反応容器内に導入し、操作圧を所望の値とする。この時もハロゲン前処理の場合と同じように光源6から光を基体1に照射するか、電極1と反応容器2との間に電圧を掛けプラズマ励起するもしくはその両方を行うと良い。以上の条件下で第1ガスによる前処理を行うことができる。

次に再び反応容器2内を所望圧まで真空排気する。その後まず、第1のガス10bをガス導入口4bから反応容器2の内部に流し、この第1のガスをプラズマ励起する。第2のガス10cをガス導入口4cから反応容器2の内部に導入し、ガス圧を所定の値として励起された第1のガスと反応を行わせる。プラズマは、例えば13.56MHzの高周波電圧を容量結合型電極1と反応容器2との間に印加することにより発生させることができる。この時に光源から光を基体1に照射し膜形成を行う。なお、光照射を行うための光源としては前処理時に用いる光源と異なる光源を用いても良いが、同じ光源とすることによって、装置の簡略化を行うことができる。

1.3

—454—

1.4

## 〔実施例 1〕

以下、本発明の好適な実施例をより具体的に説明する。

反応容器 2 内に基体として Si 単結晶ウェハを設置し真空排気装置に反応容器 2 内を  $1 \times 10^{-1}$  Torr まで真空排気した。その後前処理用ハロゲンガス 10 a として He で 5% に希釈した  $F_2$  を 5 sccm 導入し操作圧を 100 mTorr に保った。一方、光源 6 からは  $0.6 \text{ W/cm}^2$  の Xe ランプ光を基体 1 に照射した。なお、この照射により基板温度は  $300^\circ\text{C}$  を保ち、以上の条件下で 5 分間前処理を行った。

次に再び反応容器 2 内を  $1 \times 10^{-1}$  Torr まで真空排気し第 1 のガス 10 b として酸素ガスを、第 2 のガス 10 c としてモノシランガスを、第 1 のガス 10 b をガス導入口 4 b から  $100 \text{ sccm}$  の割合で反応容器 2 の内部に流し、この第 1 のガスをプラズマ動起した。第 2 のガス 10 c をガス導入口 4 c から反応容器 2 の内部に  $5 \text{ sccm}$  の割合で導入しこのときの

15

単位密度（以下、界面単位密度と称する）：  
 $5 \times 10^{18} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$

このように良好な特性を持つ膜を形成することができた。

## 〔実施例 2〕

実施例 1 と同様に反応容器 2 内を真空排気した後、He- $F_2$  5% ガス 10 a を 5 sccm で導入口 4 a より真空反応容器内に導入し、操作圧 100 mTorr で Xe ランプを照射し前処理を 5 分間行った。

次に、容器内 2 を高真空に排気する事により反応容器内の  $F_2$  を除去し、第 1 のガスである酸素を  $100 \text{ sccm}$  導入して操作圧を 100 mTorr とした。この時も光源 6 から  $0.6 \text{ W/cm}^2$  光を照射し 5 分間酸素処理を行った。

次に第 2 のガスとして SiH<sub>4</sub> 5 sccm をガス導入口 4 c から反応容器内に導入し、操作圧を 100 mTorr とし第 1 のガスである酸素をプラズマにより動起した。以上の条件で作成した SiO<sub>2</sub> 膜について堆積速度膜厚分布、屈折率、

1.7

## 特開平 4-110471(5)

操作圧を 100 mTorr とした。プラズマは、13.56 MHz の高周波電圧を容量結合型電極 1 と反応容器 2 との間に 100 w 印加することにより発生させた。このときの電子密度は基体 3 上で  $8 \times 10^{17} / \text{cm}^3$  であった。この時も前処理時と同様に光源 6 から  $0.6 \text{ W/cm}^2$  の光を基体 1 に照射した。

以上の条件下で 3 分間堆積を行ったところ  $1000 \pm 25 \text{ \AA}$  の SiO<sub>2</sub> 膜が形成された。すなわち、膜厚のバラツキは約  $\pm 2.5\%$  と小さかった。

以上の様にして形成されたシリコン酸化膜の評価を行った。

① 屈折率  $1.44 \sim 1.46$  と熱酸化膜と同程度であった。

② 赤外分光特性 Si-H、S-OH の結合による吸収は見られず Si-O 結合による吸収のみであった。

③ 電気的特性 比誘電率：4.1、絶縁耐圧  $10 \text{ MV/cm}$ 、半導体と絶縁膜との間の界面

; 6

赤外分光特性、誘電率、絶縁耐圧は実施例 1 と同様に良好な結果を示した。又界面単位密度は  $2 \times 10^{18} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  とさらに小さくなり、酸素処理の効果が確認できた。

## 〔実施例 3〕

実施例 1 と同様に反応容器内を真空排気した後、He-NF<sub>3</sub> 5% ガスを導入口 4 a より 5 sccm の割合で反応容器内に導入した後、操作圧を 100 mTorr とし、プラズマにより動起した。上記の条件で前処理を 5 分間行った。

その後再び反応容器内を高真空に排気する事により反応容器内の NF<sub>3</sub> を除去し、第 1 のガス (O<sub>2</sub>) を導入口 4 b から導入し操作圧を 100 mTorr とした後、酸素をプラズマ動起する事により酸素処理を 5 分間行った。次に第 2 のガスとして SiH<sub>4</sub> をガス導入口 4 c から 5 sccm の割合で反応容器内に導入し、操作圧を 100 mTorr とし、第 1 のガスである酸素をプラズマにより動起すると同時に光源 6 より基体上に光を照射する事により成膜した。

18

## 特開平 4-110471(6)

以上の条件で作成したSiO<sub>2</sub>膜について堆積速度膜厚分布、屈折率、赤外分光特性、誘電率、絶縁耐圧は実施例1と同様に良好な結果を示した。また界面単位密度は $1 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ であった。

## 〔実施例4〕

実施例1と同様に反応容器2内を真空排気した後、He-NF<sub>3</sub> 5%ガスを導入口4aより5 sccmの割合で反応容器内に導入した後、操作圧を100 mTorrとし、プラズマにより励起すると同時に光源6より0.6 W/cm<sup>2</sup>の光を照射した。その後再び反応容器内を高真空に排気する事により反応容器内のNF<sub>3</sub>を除去し、第1のガス(O<sub>2</sub>)を導入口4bから導入し、操作圧を100 mTorrとした。そして酸素をプラズマで励起すると同時に光源6より基体上に光を照射して、酸素処理を行った。

次に第2のガスとしてSiH<sub>4</sub>をガス導入口4cより反応容器内に5 sccmの割合で導入し、操作圧を100 mTorrとして、第1のガ

スである酸素をプラズマにより励起すると同時に光源6より基体上に光を照射する事により成膜を行った。

以上の条件で作成したSiO<sub>2</sub>膜について堆積速度、屈折率、赤外分光特性、誘電率、絶縁耐圧は実施例1と同様に良好な結果を示した。また界面単位密度は $5 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ と低減することができた。

## 〔発明の効果〕

本発明によれば、①基体をプラズマの最激部から離して配置することができるので、基体へのプラズマダメージを少なくできる。また励起されたハロゲンガスによる前処理、且つ/または励起された第1のガスによる処理(酸素処理や窒素処理)を行うことによって、界面単位密度を大幅に減少する事が可能となり、電気的特性に優れた膜を形成することができる。

②上記ハロゲンガスの励起を、成膜時の第1の反応ガスの励起のために使用するプラズマ源、あるいは基体に照射を行う光源の少なくとも一方

19

を用いる事で装置が簡便となり、成膜プロセスが連続して行える。

③化学量論組成から近い膜を形成することができる。

④水素含有量の少ない膜を形成でき、閾値電圧の変動を抑えることができる。

===== (以下空白) =====

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例に係る装置を示す概念図である。

- 1・・・電極、2・・・反応容器、
- 3・・・基体、
- 4a、4b、4c・・・ガス導入口、
- 5・・・プラズマ発生手段、
- 6・・・光源、
- 10a、10b、10c・・・原料ガス

20

特開平 4-110471(7)

第 1 図

